

Академик И. И. ЧЕРНЯЕВ, В. А. СОКОЛОВ, Н. Е. ШМИДТ  
и Г. С. МУРАВЕЙСКАЯ

### О ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ИЗОМЕРОВ ДИАММИНДИХЛОРИДА ПЛАТИНЫ

Одним из простейших, а потому и наиболее интересных примеров изомеризации является взаимный переход цис-транс-изомеров. Исследование относительной устойчивости изомеров указывает направление реакции изомеризации, если таковая может происходить. Заметим, что направление реакции изомеризации для рассматриваемого случая не может быть просто предсказано из общих соображений. Не во всех случаях цис-изомер является менее устойчивой фазой, как это часто утверждают. Как следует из расчетов Стюарта, подтвержденных измерениями Эберта и Эберта совместно с Буллом (1), цис-дихлорэтилен более устойчив, чем транс-изомер. С другой стороны, известно (2), что теплоемкость, например, цис-декалина больше, чем теплоемкость более устойчивого транс-декалина, что подтверждает меньшую устойчивость цис-формы.

Исследование относительной устойчивости сводится к определению свободной энергии реакции изомеризации в широком интервале температур, которая, как известно, может быть рассчитана при помощи теоремы Нернста, если известны теплота реакции при какой-либо температуре и теплоемкости в широком интервале температур. Однако уже из величины теплоемкости можно сделать заключение об относительной устойчивости веществ.

На рис. 1 представлена зависимость изобарного (термодинамического) потенциала  $Z$  от температуры для двух фаз, находящихся при температуре  $T_1$  в равновесии. Если  $T_1$  выше температуры плавления или разложения вещества, то имеет место монотропное превращение. При  $T < T_1$  фаза 1 более устойчива; при  $T > T_1$  отношение обратное. Из рис. 1 ясно, что существует следующее условие для энтропии  $S = - \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p$  стабильной и метастабильной фаз:

$$\text{если } T < T_1, \text{ то } S_{1\text{стаб}} < S_{2\text{метастаб}}, \quad (1)$$

$$\text{если } T > T_1, \text{ то } S_{1\text{метастаб}} < S_{2\text{стаб}}. \quad (2)$$

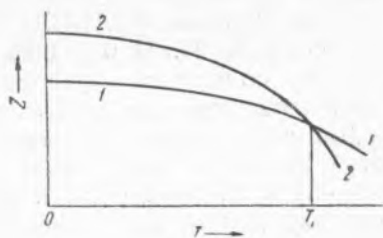


Рис. 1

Для твердых кристаллических однокомпонентных веществ следует добавить при абсолютном нуле условие, вытекающее из теоремы Нернста (в трактовке Планка):

$$\text{если } T = T_0, \text{ то } S_{1\text{стаб}} = S_{2\text{метастаб}}.$$

Из изложенного следует тот тривиальный вывод, что если метастабильная фаза является переохлажденной фазой (случай, указанный формулой (1)), то она может превратиться в стабильную с выделением тепла.

Согласно А. В. Николаеву (3), цис-диамминдихлорид платины изомеризуется в транс-форму при температуре 150°С (и выше), что отмечается экзотермическим эффектом на кривой нагревания соли Пейроне. Это указывает, что точка равновесного превращения лежит выше названной температуры и, так как наряду с изомеризацией наблюдается разложение веществ, имеет место монотропное превращение.

Для неустойчивого цис-изомера следует ожидать, таким образом, большую величину энтропии, чем для устойчивого транс-изомера. Так как энтропия однозначно связана с теплоемкостью по уравнению

$$S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT, \text{ то следовало ожидать, что теплоемкость хлорида Пей-$$

роне будет больше, чем теплоемкость соли второго основания Рейзе на участке температур между абсолютным нулем и упомянутой температурой изомеризации.

Нами было выполнено исследование теплоемкости этих солей между 22 и 78°С для хлорида Пейроне и от 27 до 45° для хлорида второго основания Рейзе.

Соль Пейроне  $[(\text{NH}_3\text{Cl})_2 \text{Pt}]$  была приготовлена по методу, разработанному И. И. Черняевым (4). Полученная по И. И. Черняеву соль Пейроне содержит в качестве примесей соль Клеве, соль Магнуса и нерастворимые оксалаты двухвалентной платины.

Для того чтобы избежать возможных побочных явлений, которые могут исказить результаты измерения (например, деполимеризация соли Магнуса), полученный продукт подвергался тщательной очистке. Очистка достигалась многократной перекристаллизацией соли из горячего водного раствора. При этом отделяются главным образом нерастворимые оксалаты. Очищенная таким образом соль перекристаллизовывалась из аммиачного раствора, чем достигалась очистка от примеси солей Клеве и Магнуса. Затем соль Пейроне перекристаллизовывалась из дистиллированной воды, дважды перегнанной. Кристаллизация производилась при охлаждении горячего раствора до 40—50°.

Полученная таким способом очищенная соль Пейроне была подвергнута качественному исследованию на отсутствие примесей. Количественный анализ на содержание платины и хлора показал совпадение с теоретическим расчетом.

Транс-изомер дихлордиаммина платины (соль второго основания Рейзе) получался действием соляной кислоты на соль первого основания Рейзе. Для получения чистой соли были взяты только средние фракции. Очистка соли Рейзе производилась кипячением ее с соляной кислотой (20—25% HCl) в течение 1½ час., перекристаллизацией из воды, слегка подкисленной соляной кислотой, и, окончательно, перекристаллизацией из дистиллированной воды, дважды перегнанной — аналогично цис-изомеру.

Истинная теплоемкость определялась методом прямого нагрева в калориметре с автоматической регулировкой адиабатических условий.

Калориметр, имеющий теплоемкость всего около 1,5 кал., представляет собой тонкостенный платиновый цилиндрический сосуд емкостью 20 мл, в который помещается исследуемое вещество. В калориметре находятся изолированные нагреватель и термopара, служащая для измерения подъемов температуры. Две серебряные ширмы, окружающие прибор, несут на себе нагреватели и регулирующие термopары. Температура ширм регулируется автоматически (фото-реле) таким образом, чтобы создать в течение опыта условия постоянного теплообмена, весьма близкие к адиабатическим (теплообмен порядка  $1-2 \cdot 10^{-3}$  кал./сек.).

Подробное исследование показало хорошее постоянство заданного теплообмена во времени, что гарантирует аккуратность измерений теплоемкости  $\pm 0,5\%$ , определяемую погрешностью измерения подъемов температуры. Калориметр с защитными ширмами помещен в печь, температура которой автоматически следует за температурой калориметра.

Теплоемкость калориметра с веществом в 5—6 раз превышает теплоемкость пустого прибора, что значительно снижает влияние погрешности холостых опытов ( $\pm 0,7\%$ ) на окончательный результат измерений. Опыты ведутся так, что после каждого подогрева на  $1,5-2^\circ$  достигается полное выравнивание температуры.

Подробным анализом погрешностей установлены допустимые изменения условий опыта (например, скорость нагрева), гарантирующие указанную аккуратность измерений.

Результаты измерений истинной удельной теплоемкости представлены на рис. 2, из которого видно, что, вопреки нашим ожиданиям, оба вещества имеют совершенно одинаковую теплоемкость в указанном интервале температур.

Рассматривая в свете изложенных выше рассуждений этот результат наших измерений и выводы А. В. Николаева, можно прийти к следующему альтернативному заключению:

1. Следует ожидать, что при более низкой температуре (вплоть до абсолютного нуля) находится интервал температур, в котором теплоемкость хлорида Пейроне больше таковой транс-изомера.

Или же:

2. Если теплоемкость изомеров будет одинакова во всем интервале температур, то будет иметь место весьма интересный случай двух веществ, связанных монотропным переходом, которые (в отношении устойчивости) ведут себя при этом переходе в широком интервале температур так же, как при абсолютном нуле.

Иными словами, это означает, что при любой температуре разность изобарных потенциалов этих веществ, равная разности их общей энергии, полностью определяется тепловым эффектом реакции изомеризации (если пренебречь разностью удельных объемов, которая очень мала).

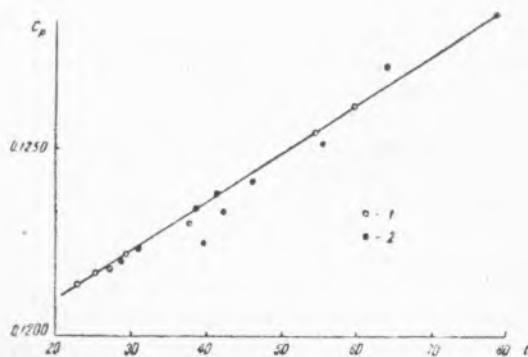


Рис. 2. Истинная удельная теплоемкость соли Пейроне (1) и соли второго основания Рейзе (2)

- Для выяснения вопроса, какое из указанных заключений справедливо, мы предполагаем продолжить наши измерения в области низких температур.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии Наук СССР

Поступило  
13 VII 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Стюарт, Структура молекул, 1937. <sup>2</sup> В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, 1936. <sup>3</sup> А. В. Николаев, ДАН, 20, 577 (1938).  
<sup>4</sup> И. И. Черняев, Изв. Ин-та платины, 8, 167 (1931).